

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2002-510866
(P2002-510866A)

(43) 公表日 平成14年4月9日(2002.4.9)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 L 33/00

識別記号

F I
H 0 1 L 33/00

テーマコード(参考)
D 5 F 0 4 1
F

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2000-541740(P2000-541740)
(86) (22) 出願日 平成11年4月1日(1999.4.1)
(85) 翻訳文提出日 平成12年10月2日(2000.10.2)
(86) 国際出願番号 PCT/US99/07219
(87) 国際公開番号 WO99/50916
(87) 国際公開日 平成11年10月7日(1999.10.7)
(31) 優先権主張番号 60/092,120
(32) 優先日 平成10年4月1日(1998.4.1)
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(31) 優先権主張番号 09/167,795
(32) 優先日 平成10年10月7日(1998.10.7)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

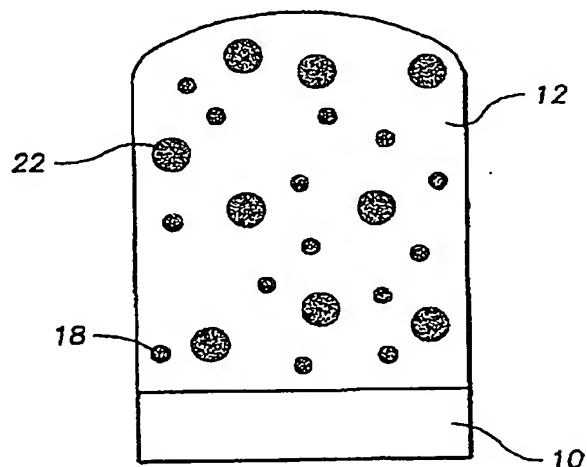
(71) 出願人 マサチューセッツ・インスティテュート・オブ・テクノロジー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州ケンブリッジ, マサチューセッツ・アヴェニュー・77
(71) 出願人 ヒューレットパッカード カンパニー
アメリカ合衆国 94304-1126 カリフォルニア, パロ アルト, ページ ミルロード 1501, エム/エス 4ユー-10
(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 量子ドット白色及び着色発光ダイオード

(57) 【要約】

ホストマトリックスに埋め込まれた量子ドットの集団、ドットに選択された色の第2の光を放出させる第1の光源から成る電子デバイス、及びそのようなデバイスを作る方法から成る。量子ドットのサイズ分布は、そこから放出されるべき特定の色を可能にするために選択される。デバイスから放出された光は単色又は混合色(多色)のいずれでもよく、ドットから放出された光のみから成るか、又はドットから放出された光、及び第1の光源から放出された光の混合から成る。ドットは、CdSeのようなドーピングされていない半導体から成るのが望ましく、光ルミネセンスを増加させるために任意に被覆できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 量子ドットコロイドであって、
ホストマトリックス中に配置された量子ドットの集団から成り、前記各量子ドットは前記ホストマトリックスに対する親和性を有するコーティングを有し、前記ホストマトリックスが、その波長が前記スペクトル分布の最も長い波長よりも短い第1の光源からの光で照射されるとき、前記ドットは選択された色の波長特性のスペクトル分布の光ルミネセンス光に対して選択されたサイズ分布であることを特徴とする前記量子ドットコロイド。

【請求項2】 前記量子ドットがCdS、CdSe、CdTe、ZnS、及びZnSeから成るグループから選択された材料から成り、ZnS、ZnSe、CdS、CdSe、CdTe、及びMgSeから成るグループから選択された異なる材料のオーバーコーティングを更に任意に含むことを特徴とする、請求項1に記載の量子ドットコロイド。

【請求項3】 前記ホストマトリックスがポリスチレン、ポリイミド、エポキシ、他のポリマ、シリカガラス、及びシリカゲルから成るグループから選択される材料から成ることを特徴とする、請求項1から2のいずれか1つに記載の量子ドットコロイド。

【請求項4】 前記ホストマトリックスが、ポリマ及び関連するモノマから成る前記オーバーコーティングから成ることを特徴とする、請求項1から3のいずれか1つに記載の量子ドットコロイド。

【請求項5】 前記量子ドットの集団が、第1のサイズ分布を有する第1の量子ドットの集団、及び異なる第2のサイズ分布を有する第2の量子ドットの集団の混合物から成ることを特徴とする、請求項1から4のいずれか1つに記載の量子ドットコロイド。

【請求項6】 発光デバイスであって、
請求項1から5のいずれか1つに記載の量子ドットコロイド、及び
光を前記量子ドットコロイドに向けるように配置された第1の光源から成り、それにより前記量子ドットに光ルミネセンスを生成させることを特徴とする発光デバイス。

【請求項7】 前駆物質コロイドであって、

固体で透明なホストマトリックスを形成するために反応できる液体又は半固体の前駆物質材料、及び

前駆物質材料中に配置された選択されたサイズ分布の量子ドットの集団から成ることを特徴とする前記前駆物質コロイド。

【請求項8】 前記前駆物質材料が、ポリマを形成するために反応できるモノマから成ることを特徴とする、請求項7に記載の前駆物質コロイド。

【請求項9】 前記モノマが、スチレン、酸、過酸化物、無水物、アミン、及びアルコールから成るグループから選択されることを特徴とする、請求項8に記載の前駆物質コロイド。

【請求項10】 量子ドットコロイドを生成する方法であって、

請求項7から9のいずれか1つに記載の2つの前駆物質コロイドを結合させ、各前駆物質コロイドは選択された異なるサイズ分布を有し、

固体で透明なホストマトリックス中に配置された量子ドットから成る量子ドットコロイドを形成するために、結合されたコロイドを反応させる諸ステップから成ることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光ダイオード中の量子ドットの使用に関する。本発明は更に、注文通りの周波数スペクトルの光を放出する発光ダイオードに関する。

【0002】

【本発明の背景】

発光ダイオード（LED）は、現代のディスプレイ技術で広く普及している。300億個以上のチップが毎年生産され、自動車ライトや交通信号機のような新しい応用が成長を続けている。従来のダイオードは、無機化合物半導体（一般に、AlGaAs（赤色）、AlGaInP（オレンジイエロー色－緑色）、及びAlGaInN（緑色－青色））から作られる。これらのダイオードは、デバイスで使用される化合物半導体のバンドギャップに対応する周波数の単色光を放出する。従って、従来のLEDは、白色光、又は混合周波数から成るどのような「混合された」色の光も全く放出できない。更に、半導体の化学的性質の優れた制御が必要なので、特定の所望する「純粋な」単一周波数色のLED製造でさえ困難である。

【0003】

混合色LED、及び特に白色LEDは、多くの潜在的応用を有する。赤色又は緑色LEDを現在有する多くのディスプレイでは、消費者はむしろ白色光を好む。白色LEDは、フルカラーディスプレイを製造するための、既存のカラーフィルタ技術を有する光源として使用できる。更に、白色LEDの使用は、赤色－緑色－青色LED技術よりも低いコスト及び単純な製造をもたらす。白色LEDを製造するための1つの技術が現在存在し、それは白色光を生成するために青色LEDを黄燐と組み合わせる。しかし、LED及び燐光体の色に変化させられないので、この技術に関して色調節は不十分である。この技術はまた、他の混合色の光を生成するために使用できない。

【0004】

ポリ（フェニレン ビニレン）（PPV）のような光ルミネセンスポリマの誘

導体を組み合わせることにより、白色又は着色LEDを製造することも提案された。提案された1つのデバイスはGaN青色LED上のPPVコーティングを含み、LEDからの光がPPVに特有な色を刺激するので、観察された光はLED及びPPVに特有な色の混合から成る。しかし、有機材料は更に広いスペクトルで蛍光を発する傾向があるので、PPVをベースとするデバイスに対する理論的な最大量子効率 25% であり、色調節は不十分なことが多い。更に、PPVは光、酸素、及び水により劣化するので、確実に製造することがより困難である。関連する方法は有機染料の薄膜で被覆されたGaNをベースにした青色LEDを使用するが、効率は低い（例えば、Guha他の「J. Appl Phys. 82(8):4126-4128, Oct. 1997; III-Vs Review 10(1):4, 1997」を参照）。

【0005】

量子ドットの使用により変色LEDを生産することも提案されてきた。半径がバルク励起子ボア半径より小さい半導体ナノクリスタリット(量子ドット)は、物質の分子形態とバルク形態の中間の材料のクラスから成る。3次元の電子及びホール双方の量子閉じ込めは、クリスタリットのサイズを伴う材料の有効なバンドギャップの増加を招く。従って、光学吸収及び量子ドットの放出の双方は、ドットのサイズが小さくなるにつれて青色（より高いエネルギー）にシフトする。例えば、CdSe量子ドットは、ドットの特定の色特性がドットのサイズのみに依存するどのような単色の可視色の光でも放出できることがわかっている。

【0006】

量子ドットを取り入れた現在利用可能な発光ダイオード及び関連するデバイスは、半導体層上でエピタキシャルに成長したドットを使用する。この製造技術は赤外線LEDの製造には適切であるが、光エネルギー色のLEDはこの方法では実現されていない。更に、現在利用可能な方法（分子線エピタキシ及び化学蒸着法（CVD））によるエピタキシャルな成長の処理コストが極めて高い。ドットのコロイド的な製造は更に高価なプロセスであるが、これらのドットは一般に低い量子効率を示すことがわかっており、従って、かつては発光ダイオードに取り込むのに適切であるとは考えられなかった。

【0007】

これらドットのエレクトロルミネセンスをLEDに使用するためにコロイド的に製造された量子ドットを導電層内に埋め込むための提案がいくつかされてきたが、そのようなデバイスはこの方法によりLEDを製造するための利用可能な材料を厳しく制限する透明で導電性のホストマトリックスを必要とする。利用可能なホストマトリックス材料はそれ自体が発光性であることが多く、そのことはこの方法を使用して実現可能な色を制限する。

【0008】

[発明の要約]

1つの側面では、本発明は、光源、及びホストマトリックス中に配置された量子ドットの集団を含む電子デバイスから成る。量子ドットは、光源からの光の少なくとも一部のエネルギーよりも小さなバンドギャップにより特徴づけられる。マトリックスは、光源からの光が通過することを可能にする形状で配置される。ホストマトリックスが光源からの光に照射されたとき、その光は量子ドットに第2光ルミネセンス光を発生させる。この光の色は、量子ドットのサイズの関数である。

【0009】

この側面の1実施例では、量子ドットはCdS、CdSe、CdTe、ZnS、又はZnSeから成り、ZnS、ZnSe、CdS、CdSe、CdTe、又はMgSeから成る材料で任意に被覆できる。量子ドットは更に、ホストマトリックスに対する親和性を有する材料で被覆されてもよい。ホストマトリックスはポリスチレン、ポリイミド、エポキシ、シリカガラス、又はシリカゲルのようなポリマでよい。第1の光源は発光ダイオード、レーザ、又は半導体紫外線源でよい。デバイスの色は量子ドットのサイズ分布により決定され、この分布は1つ又は複数の狭いピークを示す。例えば、量子ドットは、ドットのサイズにおいてせいぜい10%の根平均2乗偏差を有するように選択できる。光は単色、又は純白を含む混合色である。

【0010】

関連する側面では、本発明は上記のように電子デバイスを製造する方法から成る。この方法では、量子ドットの集団が提供され、これらのドットはホストマト

リックス中で分散される。次に半導体光源がドットに光を当てるために提供され、それによりそれらサイズ分布の色特性の光ルミネセンス光をドットに発生させる。ドットは（即ち、沈殿及び／又は溶液からの成長により）コロイド的に製造されてもよく、CdS、CdSe、CdTe、ZnS、又はZnSeから成ってもよい。ドットは更に、ZnS、ZnSe、CdS、CdSe、CdTe、又はMgSeから成る保護膜を含んでもよい。ホストマトリックスは、量子ドットが第1の光源により光を当てられる形状で分散できるどのような材料でもよい。ホストマトリックス材料のいくつかの実施例は、ポリスチレン、ポリイミド、エポキシ、シリカガラス、又はシリカゲルのようなポリマである。量子ドットに光ルミネセンスを発生させることができるどのような半導体光源も使用でき、いくつかの実施例は発光ダイオード、半導体レーザ、及び半導体紫外線源である。

【0011】

デバイスにより生成された光の色を調整するために、量子ドットのサイズ分布を調整することが望ましい。1実施例では、ドットは半径においてせいぜい10%の根平均2乗偏差を示す。光は単色（量子ドットの単分散サイズ分布に対応）、又は白色を含む混合色（量子ドットの多分散サイズ分布に対応）でよい。

【0012】

更に他の側面では、本発明は量子ドットコロイドを含み、量子ドットは非導電性ホストマトリックス中に配置される。量子ドットは、ホストマトリックスに対する親和性を有する材料で被覆されてもよい。ドットのバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの第1の光源により光を当てられたとき、量子ドットがそれらのサイズ分布の色特性で光ルミネセンスを発する。

【0013】

1実施例では、ドットはCdS、CdSe、CdTe、ZnS、又はZnSeから成り、ZnS、ZnSe、CdS、CdSe、CdTe、又はMgSeから成る材料で任意に被覆できる。非導電性ホストマトリックスはポリスチレン、ポリイミド、又はエポキシ、シリカガラス、又はシリカゲルのようなポリマでよい。1実施例では、ドットはホストマトリックスのポリマ成分に関連するモノマで被覆される。ドットは、直径において10%以下の根平均2乗偏差を示すサイズ

分布を有するように選択でき、この実施例はドットに単色の光ルミネセンスを発生させる。

【0014】

本発明の関連する側面は、プレポリマコロイドを含む。この側面では、本発明は液体又は半固体の前駆物質材料から成り、量子ドットの集団がその中に配置される。コロイドは、固体で透明な非導電性ホストマトリックスを形成するために、例えば重合により反応させることができる。量子ドットは、前駆物質材料に対する親和性を有する材料により被覆されてもよい。前駆物質材料はモノマでよく、モノマはポリマを形成するために反応させることができる。量子ドットはCdS、CdSe、CdTe、ZnS、又はZnSeから成り、ZnS、ZnSe、CdS、CdSe、CdTe、又はMgSeから成る材料で任意に被覆されてもよい。ドットは、直径において10%以下の根平均2乗偏差を示すサイズ分布を有するように選択できる。

【0015】

更に他の側面では、本発明は選択された色の光を生成する方法を含む。本発明の方法は、ホストマトリックス中に配置された量子ドットの集団を提供するステップ、及び量子ドットに光ルミネセンスを発生させるのに十分高いエネルギーを有する半導体光源でホストマトリックスを照射するステップから成る。量子ドットはCdS、CdSe、CdTe、ZnS、又はZnSeから成り、ZnS、ZnSe、CdS、CdSe、CdTe、又はMgSeから成るオーバーコーティングを更に有してもよい。ホストマトリックスは、ポリスチレン、ポリイミド、又はエポキシ、シリカガラス、又はシリカゲルのようなポリマから成ってもよい。

【0016】

量子ドットを含むホストマトリックスは、（例えば、重合により）その中に配置された量子ドットを有する前駆物質材料を反応させることにより形成されてもよい。或いは、2つ又はそれ以上の前駆物質材料が提供されてもよく、各前駆物質材料はその中に配置された量子ドットの異なるサイズ分布を有する。これらの前駆物質はホストマトリックスを形成するために混合及び反応させられてもよく

、或いは、異なる層で量子ドットの異なるサイズ分布を有するホストマトリックスを形成するために層状に重ねられてもよい。

【0017】

ここで使用されるように、「コロイド的に成長させられた」量子ドットという表現は、沈殿及び／又は溶液からの成長により製造されたドットを意味する。基質上でエピタキシャルに成長させられたこれらドット及び量子ドットの間の区別は、コロイド的に成長させられたドットは実質的に一様な表面エネルギーを有し、一方、エピタキシャルに成長させられたドットは基質と接触する面上及びドット表面の残りの面上で異なる表面エネルギーを通常は有することである。

【0018】

ここで使用されるように、「純粋な」又は「単色の」色という用語は、単一周波数の光から成る色を意味する。「混合された」又は「多色性の」色は、異なる周波数の混合である光から成る色を意味する。

【0019】

ここで使用されるように、「モノマ」は材料科学の分野で既知の技術により重合できる物質であり、オリゴマをふくんでもよい。ポリマの「関連するモノマ」は、ポリマのモノマ成分、又はポリマ連鎖の主鎖に取り込むことができる化合物である。

【0020】

[好ましい実施例の詳細な説明]

人間に可視である殆どの色のLEDは、量子ドットのための単一のドーピングされていない半導体材料だけを使用して、本発明の技術により生産できる。本発明の実施例が、図1及び2に示されている。基本的に、本発明は、第1の光源10（例えば、LED、半導体レーザ、又は微細加工された紫外線源）を提供することを含む。光源のエネルギースペクトルが所望するLEDの色より高エネルギーの光を含むように第1の光源10が選択されることが望ましい。第1の光源は、量子ドットの集団14を含むホストマトリックス12を照射するために配置される。ホストマトリックス12は、量子ドットが配置できて可視光線に対して少なくとも部分的に透明などのような材料でもよく、適切なホストマトリックスが以下で

議論される。ホストマトリックス12は分離された量子ドット14の分散を含むことが望ましく、ドットは所定の色の光を生成するように選択されたサイズである。(例えば、ポリマオーバーコーティングを有する基質上の2次元の層のような)ホストマトリックス中に配置された量子ドットの他の形状もまた、本発明の範囲内で考えられる。選択された色の非常に狭いスペクトル分布内で明るく蛍光を発するドットを生産するための技術が以下で議論され、1997年11月13日に出願された米国特許出願第08/969,302号「Highly Luminescent Color Selective Marerials」でも開示されており、前記出願の技術は本明細書でも参照される。その技術は、最終的なLEDの特に細かい色調節を可能にする。しかし、量子ドットを生産しホストマトリックス中に配置するための他の技術も、本発明の範囲内に含まれる。

【0021】

第1の光源10及び量子ドット12のサイズ分布は、デバイスから放出される発光が所望する色であるような方法で選択される。本発明は多数の量子ドットで構成され、それにより実質的に第1の光源からの全ての光が吸収され、最終的に放出される発光は量子ドットの光ルミネセンスによってのみ生成されるか、本発明は少数の量子ドットで構成され、それによりデバイスから出てくる光は、吸収されていない第1の光及び量子ドットの光ルミネセンスにより生成された第2の光の混合から成る。単色及び混合色双方の非常に広い範囲は、本発明の原理により構成されるデバイスにより生成できる。例えば、セレン化カドミウム量子ドットが生産でき、それは人間に対して可視であるどのような色も放出するので、所望する色の最高周波数より高い周波数源と組み合わせて、これらのドットがどのようなスペクトル分布の可視光線でも生成するように調整できる。図3は、米国特許出願第08/969,302号の方法により作られたCdSe量子ドットのいくつかのサスペンションを示し、これらの材料の光ルミネセンスを使用して実現できる非常に広い範囲の色を図示する。これら溶液中の光ルミネセンスのピークは、(左から右へ)(a)470ナノメートル、(b)480ナノメートル、(c)520ナノメートル、(d)560ナノメートル、(e)594ナノメートル、及び(f)620ナノメートルである。溶液は、356ナノメートルの紫

外線光を放出する紫外線ランプにより光を当てられる。

【0022】

デバイスが混合色の光を放出する傾向があるときは特に、ホストマトリックスの内部で各ドットが分離されることが望ましい。異なるサイズの量子ドットがびったり接触するとき、（低周波放出特性を有する）より大きいドットは、より小さいドットの放出の大きい部分を吸収する傾向があり、ダイオードの全エネルギー効率は減少し、色は赤色の方向にシフトする。

【0023】

白色LEDの特定の実施例に対して、そのようなLEDは、複数サイズの光ルミネセンス量子ドットと標準的な青色LEDの配合の組合せにより生産できる。図1を参照すると、（例えば、AlGaInN型の）青色LED10は、第1の光を提供するために使用される。この光は1つ又は複数の量子ドット層を貫通し、これらの層は、青色LEDより低いエネルギー範囲で発光するように適合され、一般にポリママトリックスに埋め込まれた量子ドットを含む。図1に示される実施例では、第1の光は、緑色の第2の光を放出するように適合された材料及びサイズの量子ドット18の層16を最初に貫通する。次に、第1の層により吸収されなかった第1の光及び第2の光は、赤色の第2の光を放出するように適合された材料及びサイズの量子ドット22の第2の層20を貫通する。いったん光がこの第2の層を貫通したら、光は吸収されていない青色の第1の光、緑色の第2の光、及び赤色の第2の光の混合から構成され、従って、観測者には白色に見える。所望する色のLEDを生産するために、光の赤色、緑色、及び青色成分の相対的な振幅は、赤色及び緑色層の厚さ及び量子ドット濃度を変化させることにより制御できる。

【0024】

他の好ましい実施例では、図2に示されるように、赤色放出量子ドット22及び緑色放出量子ドット18が、単一層12内部で混合できる。色は、異なるサイズの量子ドットの相対的な濃度、及び層の厚さを変化させることにより制御できる。

【0025】

更に他の実施例では、第1の光源は、半導体レーザ又は微細加工された紫外線源のような半導体紫線源又は紫外線源でもよい。この実施例では、1つまたは複数の量子ドット層は、赤色から紫色に及ぶスペクトル域で放出する量子ドットを含む。量子ドットのサイズ分布を制御することにより、結果として生じる光のスペクトル分布が制御できる。

【0026】

白色LEDではない特定の色のLEDを生産することを所望するとき、これもまた本発明の実施により実現できる。本発明は（従来の方法によっては生産が困難な）多色光（混合色）を生成するLEDの生産に対して特に有用であることを期待されているが、単色光（単色）を生成するLEDもまた本発明の実施により生産できる。単色でも混合色でも、大部分の可視色のLEDを生産するために実質的に同じ設備が必要なので、生産の容易性という目的に対してこのことは望ましい。

【0027】

人間の眼による色の知覚はよくわかっており、所望する混合色を生成するために単色を混合するための決まったやり方は多くのハンドブックで見つけられる。量子ドットの特定のサイズ及び成分により生成された光の色もまた、当業者には明らかな方法により容易に計算又は測定できる。これらの測定が教示する例として、12オングストロームから115オングストロームに及ぶサイズのCdSeの量子ドットに対するバンドギャップがMurray他の「J. Am. Chem. Soc. 115:8706 (1993)」で開示されており、本明細書でも参照される。これらの技術は、所望する色のLEDを生産するためにドットの適切なサイズ分布の容易な計算及び第1の光源の選択を可能にする。

【0028】

白色ダイオードが所望されるとき、量子ドットサイズの適切な混合が使用できる。例えば、スペクトル分布を黒体分布と一致するように調整することにより、観測者に「純粋に」見える白色光が実現できる。

【0029】

上記のAlGaInN青色LEDのような着色LEDが第1の光源として使用

されるとき、量子ドットの濃度しだいで、LEDの色は本発明によるデバイスにより生成された最終的なスペクトルに含まれても含まれなくてもよい。もし、十分多くの数の量子ドットが提供されたら、ドットは実質的に第1の光の全てを吸収し、ドットの特有な色の第2の光だけが観測される。もし、更に少ない数の量子ドットが提供されたら、著しい量の第1の光がドットにより放出された第2の光と混合される。

【0030】

ホストマトリックスは一般にポリマ、シリカガラス、又はシリカゲルであるが、少なくともある程度は量子ドットにより放出された光に対して透明で、量子ドットが分散される材料がホストマトリックスとして役に立つ。光ルミネセンスではなく、量子ドットのエレクトロルミネセンスをベースにした発光ダイオードと比較した本発明の利点は、ホストマトリックスが導電性である必要がないことである。エレクトロルミネセンス量子ドットLEDは、ホストマトリックスとして役に立つために透明な導電性材料を必要とする。そのような材料は、本発明で使用するのに利用可能な非常に多くの透明な絶縁材料と比較して稀である。ここで記載されるデバイスに対して適切なホストマトリックス材料は、ポリスチレン、エポキシ、ポリイミド、及びシリカガラスのような安価で一般に利用可能な多くの材料を含む。

【0031】

本発明の更なる利点は、単色光及び混合色光双方を実現するための量子ドットの多くの集団の使用により与えられた生産の柔軟性である。モノマ又は他の前駆物質材料中に浮遊されるドットの異なるサイズの「ストック」溶液が維持されることができ、所望する色の殆どを生成するために変化量で混合される。例えば、スチレンのような液体モノマ中のCdSe量子ドットの3つのサスペンションが生成でき、ドットの第1のサスペンションは直径およそ5.5ナノメートル（赤色で発光する）であり、ドットの第2のサスペンションは直径およそ4.0ナノメートル（緑色で発光する）であり、ドットの第3のサスペンションは直径およそ2.3ナノメートル（青色で発光する）である。これらのサスペンションは、これら3つのサスペンションの変化量を混合して生成された混合物を重合する

ことにより「光ペイント」の一種として機能し、非常に広範囲の色のLEDが、出発原料だけを変化させることと同じ生産技術を使用して生産できる。

【0032】

コロイド的に生産されたドットを、凝縮なしにホストマトリックス中でドットを分散させることを可能にするコーティングで被覆することが必要であることが通常は分かる。重合マトリックス中での分散の場合、(ドットに結合したオリゴマの端部にルイス塩基を有する)ポリマに関連するオリゴマは、ドットを重合のためのモノマ溶液と上手く混合することを可能にすることがわかる。このタイプのコーティングの特定のケースが実施例にある。シリカガラス又はシリカゲル中への分散の場合、一端をドットに結合し、他端がマトリックスに対する親和性を有するどのようなオーバーコーティングでも使用できる。

【0033】

量子ドットを生産する多くの方法が、この技術分野で既知である。所望する色で発光する量子ドットを生産するどのような方法も本発明の実施で使用するが、米国特許出願第08/969,302号に記載された特定の方法及び、優れた輝度調節及び色調節を用いてデバイスを生産できることがわかる。前記出願は、CdS、CdSe、又はZnSを有するCdTe、ZnSe、又はそれらの混合物から成るドットをオーバーコーティングする方法を開示する。オーバーコーティングの前に、量子ドットが実質的に単分散サイズ分布をもたらす方法で準備され、その方法はMurray他の「J. Am. Chem. Soc. 115:8706 (1993)」に記載されている。制御された厚さの保護膜は、コーティング層の成長の持続時間及び温度を制御することにより塗布される。コアドットの単分散はドットが実質的に単色で発光することを保証し、同時に保護膜は大きく改善された量子効率を提供し、ドットがコーティングされていないドットよりも高輝度で発光することを可能にする。

【0034】

上記の方法は量子ドットいくつかの別々の集団を準備するために使用することができ、各集団は異なる単色の光ルミネセンスを示す。そのように準備された集団を混合することにより、(白色を含む)所望する混合色で発光するデバイスが

生成される。ドット上のオーバーコーティングは、デバイスがコーティングされていないドットを使用して発生し得る光より高輝度の光を生成することを可能にする。

【0035】

〔実施例1ーポリスチレン中の量子ドット〕

緑色LEDは、上記本発明の原理により構成されてきた。このダイオードを構成するために使用される量子ドットは、CdSeコア及びZnSシェルから成る。量子ドットの吸収特性及び発光特性は、第1にCdSeコアのサイズにより決定される。ZnSシェルは、電子及びホールをコアの中に閉じ込め、量子ドット表面を電気的かつ化学的に保護するために作用する。コア及びシェル双方は、高温の有機液体に加えられた前駆物質からのCdSe又はZnS生成を含む湿式化学技術を使用して合成される。

【0036】

〔CdSeコア合成〕

16mLのトリオクチルホスフィン(TOP)、TOP中の4mLの1Mセレン化トリオクチルホスフィン(TOPSe)、及び0.2mLのジメチルカドミウムが、不活性雰囲気(グローブボックスに充填された窒素)中で混合された。30gの酸化トリオクチルホスフィン(TOPO)が180℃の真空のもとで1時間にわたって乾燥され、次に350℃の窒素のもとで加熱される。次に前駆物質溶液がTOPO中に注入される。温度は直ちに約260℃まで下がり、CdSeナノクリスタルが直ちに形成される。注入直後のナノクリスタルの吸収ピークは、約470ナノメートルであることがわかった。温度は約10～15分の間250～260℃に保持され、ナノクリスタルが成長することを可能にする。この時間の間、吸収ピークは470ナノメートルから490ナノメートルへシフトする。次にこの温度は80℃まで下がり、窒素のもとで溶液中で保持される。熱は除去され、TOPOが室温まで冷却されたときにTOPOの凝固を防ぐために、約15mLのブタノールが加えられる。このプロセスは、 $2.7 \times 10^{-3} \text{mol}$ (2.7mmol)のCdSe量子ドットを生成した。

【0037】

CdSeナノクリスタルのUV-Vis吸収スペクトルは、14ナノメートルのピークの赤色側で測定された半値半幅（HWHM）で、486ナノメートルにおいて第1の遷移ピークを示す。この吸収ピークは、13オングストロームのナノクリスタル半径に対応する。実際のサイズ分布は、小さい角度のX線散乱又はTEMによって実験的に決定できる。吸収スペクトルは、サイズ分布の大体の概算を提供する。14ナノメートルのHWHMは、約1オングストロームのサイズのHWHMを提示した。

【0038】

[ZnSシェル合成]

5分の1（0.5mmol）のCdSeコア成長溶液（15mL）が、被覆された量子ドットの生成に使用された。40～50mLのメタノールをゆっくり加えることにより、ナノクリスタルが溶液の外部に析出した。次に析出はヘキサン中で再分散され、0.2マイクロメートルのフィルタ紙で濾過される。40gのTOPOは上記のように乾燥され、次に80℃まで冷却される。ヘキサン中のナノクリスタルはTOPO中に注入され、ヘキサンが2時間にわたって真空のもとで蒸発させられた。次に、4mLのTOPを混合することにより、ZnS前駆物質溶液が不活性雰囲気中で準備された。0.28mLのジエチル亜鉛、及び0.56mLのビストリメチルシリルが、 $(TMS)_2S$ を硫化する。前駆物質の量は厚さ約9オングストロームのZnSシェルを生成するように選択され、9オングストロームは2.3オングストローム/単分子層での4単分子層に対応する。次に、ナノクリスタル/TOP溶液は140℃まで加熱され、前駆物質溶液は4分間にわたってゆっくりと滴り落ちた。次に温度が100℃まで下がり、少なくとも2時間にわたって保持された。熱が除去され、TOPOの凝固を防ぐためにブタノールが加えられた。

【0039】

被覆された量子ドットのUV-Vis吸収スペクトルは、20ナノメートルのピークの赤色側で測定されたHWHMで、504ナノメートルにおける第1の遷移ピークを示した。光ルミネセンスピークは、550ナノメートルであった。

【0040】

[ポリマ中での量子ドットの分散]

次に、これらの量子ドットは、ポリ（スチレン）中で分散する。上記のように生成されたTOPO溶液中の5分の1（0.1mmolのCdSe）の量子ドットが取り出された。量子ドットは析出させられ、次に上記のようにヘキサン中で分散した。次にヘキサン溶液中の5分の1（0.02mmolのCdSe）の量子ドットが取り出され、真空の元でヘキサンが蒸発した。量子ドットが0.1mLのトルエン中で再分散された。0.05gのN官能化アミン末端ポリスチレン（分子量＝2600）が、0.2mLのトルエン中で溶解された。量子ドット（0.01mmolのCdSe）及び0.05mLの官能化されたポリスチレンをトルエン（約0.01g）中に含む0.05mLのトルエン溶液が混合され、約10分にわたって超音波処理された。1mLのトルエン中に1gのポリスチレン（分子量＝45,000）の溶液が準備された。0.1mLのこの濃縮されたポリスチレン溶液（約0.05gのポリスチレン）が、量子ドット／官能化されたポリスチレン溶液に加えられた。ドット及びポリスチレンを徹底的に混合するために、結果として生成した溶液が2分間にわたって超音波処理された。

【0041】

[ダイオードの製作]

第1の光源として使用される青色ダイオードはGaNをベースにしており、450ナノメートルにおいて発光ピークを有した。ガラスキャップは短くされた、壁厚が薄いNMRチューブ（外径＝5mm、内径＝4.3mm、長さ＝3/16インチ）であった。ガラスキャップはドット／ポリマ溶液で充填され、2時間以上にわたって流体窒素のもとで乾燥されることを可能にする。必要なときにより多くのドット／ポリマ溶液を加えて乾燥できるが、このダイオードには1つの充填及び乾燥のステップだけが必要であった。乾燥したとき、ポリマはキャップのベースにボイド（void）を残した。青色ダイオードの放出部分は、キャップのベースにおけるこのボイドに配置される。ポリマ自体は、ダイオードと接触しなかった。緑色光はGaNをベースにしたダイオードからの青色光が量子ドットを含むポリマを貫通したときに生成され、量子ドットを550ナノメートルで発光させた。550ナノメートルの光は、ダイオードを緑色に見えさせた。

【0042】

【実施例2－エポキシ中の量子ドット】

14オングストロームのコア半径を有するCdSe/ZnS量子ドットが、実施例1で記載したように準備された。TOPO溶液中の $2.5 \times 10^{-3} \text{mmol}$ のドットが取り出され、ドットは析出し、メタノールで2回洗浄された。次にドットは、0.27mL (2mmol) のキャッピングモノマ (6－メルカプトヘキサノール) 中で再分散した。キャッピングモノマ中で量子ドットを効率的に分散させるために、溶液は最初に約10分間超音波処理され、次に50～60℃で2分間かき混ぜられた。

【0043】

次に、量子ドット溶液は、エポキシドモノマと更に反応した。0.56mL (2mmol) のポリ [{フェニル グリシジルエーテル} -コーホルムアルデヒド] (数平均分子量=345) 及び0.08mL (0.8mmol) のジエチルトリアミンが6－メルカプトヘキサノール溶液に加えられた。結果として生成した混合物は徹底的に混合され、外径6mm、長さ50mmを有するガラス管の中に配置された。混合の間に形成された泡が、10分間の超音波処理により除去された。次に、モノマ混合物を含むガラス管が、2時間にわたって油槽中で70℃まで加熱され、その中に供給された量子ドットで高分子エポキシを形成した。この形成された成分は、緑色LEDを作るために、第1の光源を用いて、実施例1に記載したように使用できる。

【0044】

以上、本発明の好ましい実施例について図示し記載したが、特許請求の範囲によって定められる本発明の範囲から逸脱することなしに種々の変形および変更がなし得ることは、当業者には明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明によるLEDの1実施例を示す図である。

【図2】

本発明によるLEDの他の実施例を示す図である。

【図3】

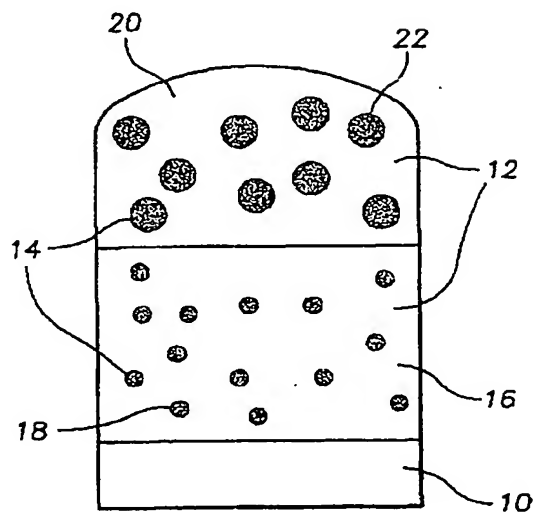
ヘキササン中の量子ドットのいくつかのサスペンションのカラー写真であり、本発明の方法により実現できる広い範囲の色を示す。

【符号の説明】

- 10 光源
- 12 ホストマトリックス
- 14、18、22 量子ドット
- 16、20 層

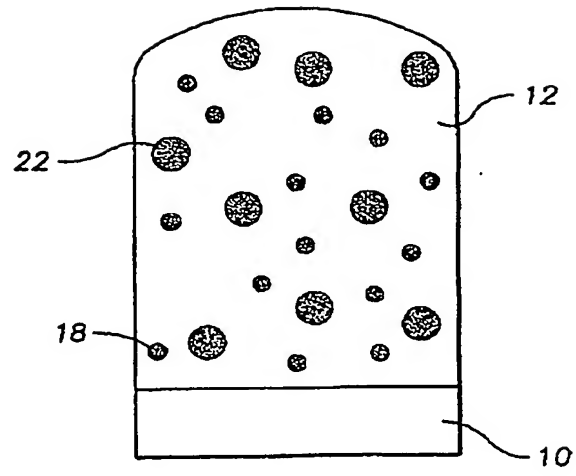
【図1】

FIG. 1



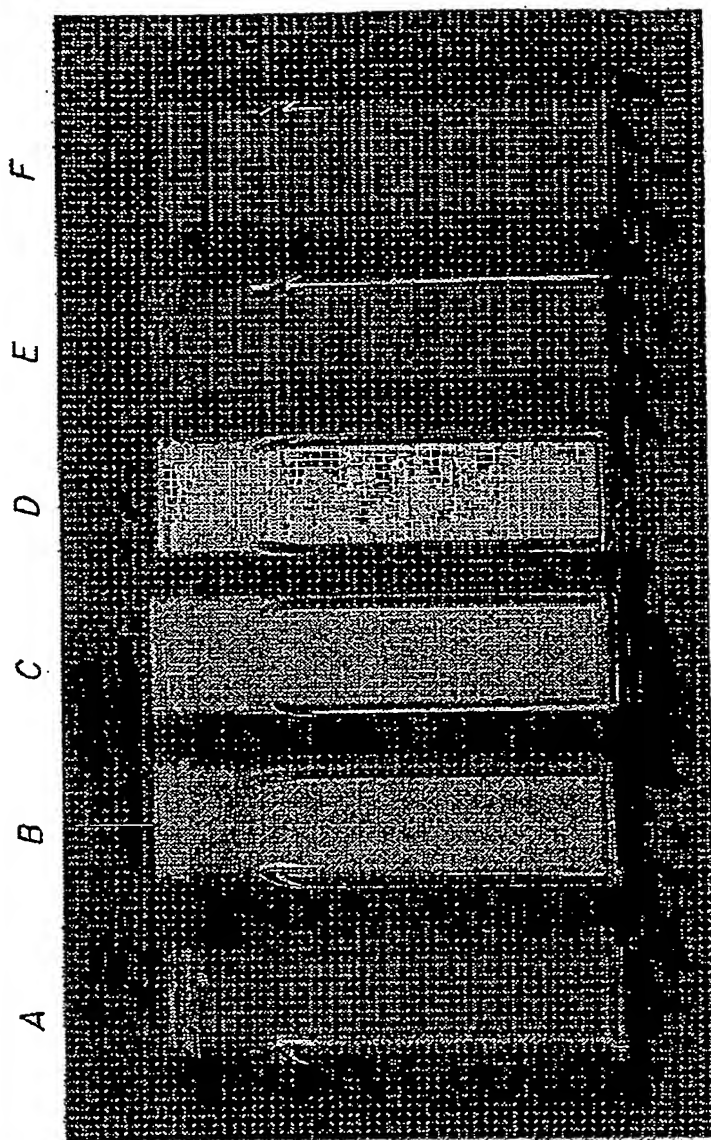
【図2】

FIG.2



【図3】

FIG. 3



© FELICE FRANKEL 1998

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No.
PCT/US 99/07219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01L33/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 260 957 A (HAKIMI FARHAD ET AL) 9 November 1993 (1993-11-09) the whole document	1, 2, 4, 8, 10, 12, 17, 19, 36, 37, 43
A	DABBOUSI B O: "(CDSE)ZNS CORE-SHELL QUANTUM DOTS: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS OF A SIZE SERIES OF HIGHLY LUMINESCENT NANOCRYSTALLITES" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES AND BIOPHYSICAL, vol. 101, no. 46, 13 November 1997 (1997-11-13), pages 9463-9475, XP002095418 ISSN: 1089-5647 page 9463 - page 9467; figures 1-5 -/-	1-3, 10-14, 21-23, 36-38
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
10 August 1999		19/08/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentstr. 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2043, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-2018		Authorized officer De Laere, A

Form PCT/ISAQ10 (second sheet) July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		International Application No. PCT/US 99/07219
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to claim No.
A	<p>WO 96 10282 A (BURT MICHAEL GRAHAM ;BRITISH TELECOMM (GB)) 4 April 1996 (1996-04-04)</p> <p>page 3, line 5 - page 4, line 26 page 5, line 25-32 page 7, line 4-20 page 8, line 4-6</p>	<p>1-4, 10-14, 17, 21-24, 36-38, 43</p>
A	<p>KUND M: "THE BAND EDGE LUMINESCENCE OF SURFACE MODIFIED CDSE NANOCRYSTALLITES: PROBING THE LUMINESCENCE STATE" JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, vol. 106, no. 23, 15 June 1997 (1997-06-15), pages 9869-9882, XP002095420 ISSN: 0021-9606 abstract page 9870, column 1, line 36-51</p>	<p>1-3, 9-14, 20-23, 28, 35-38</p>

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 99/07219

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5260957	A	09-11-1993	NONE.	
WO 9610282	A	04-04-1996	CA 2199506 A	04-04-1996
			EP 0783784 A	16-07-1997
			JP 10506502 T	23-06-1998
			US 5881200 A	09-03-1999

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I
T, LU, MC, NL, PT, SE), JP

(72)発明者 ムーンジ ジー. バーヴェンディー
アメリカ合衆国 02116 マサチューセッ
ツ、ボストン、ビーコン ストリート
285、アパートメント2ビー

(72)発明者 ジェyson ハイネ
アメリカ合衆国 01773 マサチューセッ
ツ、リンカン、アウトルック ドライブ
103

(72)発明者 クラブス エフ. ジェンセン
アメリカ合衆国 01773 マサチューセッ
ツ、リンカン、アウトルック ドライブ
103

(72)発明者 ジェフリー エヌ. ミラー
アメリカ合衆国 94022 カリフォルニア、
ロス アールトース ヒルズ、スネル レ
イン 26699

(72)発明者 ロナルド エル. ムーン
アメリカ合衆国 94027 カリフォルニア、
アサトン、セルビー レイン 152

Fターム(参考) 5F04J AA11 DA42 FF11